

JP

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-188150

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月16日

C 08 L 33/02
33/10
G 03 F 7/033
H 05 K 3/28

L J B
L J F

8016-4 J
8016-4 J
9019-2 H
6736-5 E

D

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ハンダ付けマスク用液状組成物

⑯ 特 願 平2-283609

⑰ 出 願 平2(1990)10月23日

優先権主張 ⑱ 1989年10月25日 ⑲ 米国(US) ⑳ 426,255

㉑ 発 明 者 ダニエル・フエリツク アメリカ合衆国, デラウェア州 19808, ウィルミントン, バーデル・ドライブ 1103
ス・ヴァーネル

㉒ 出 願 人 ハーキュリーズ・イン アメリカ合衆国, デラウェア州 19894-0001, ウィルミントン市, ハーキュリーズ・プラザ(番地なし)
コーポレーテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ハンダ付けマスク用液状組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) (a) 少なくとも1種は炭素数4~12のアルカノールのエステルである1種または2種以上の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルのモノマーと、(b) アクリル酸またはメタクリル酸と場合により、(c) スチレンまたは α -メチルスチレンから合成されるフィルム形成性ランダムコポリマーである非反応性バインダー40~70% (溶剤を除く成分の重量に基づく、以下同様)、

(2) 少なくともモノマーの一種は少なくとも4個のエチレン性二重結合を有する2個以上のエチレン性二重結合を含む1種または2種以上のアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー20~40%、

(3) 光反応開始剤1~5%、

(4) 充填剤5~15%および

(5) 有機溶剤または有機溶剤混合物35~70%

(この百分率は組成物全重量に基づく)からなることを特徴とする、アクリル系バインダー、光反応開始剤、多官能性メタ(アクリラート)モノマー及び溶剤を含む液状で水性現像可能なUV硬化性ハンダ付けマスク用組成物。

2. 請求項1に記載の組成物であって、中成分(1)がブチルアクリラート、メチルメタクリラートおよびメタクリル酸のランダムコポリマーであることを特徴とする組成物。

3. 請求項1または2に記載の組成物であって、非反応性バインダーが50,000~200,000 g/モルの重量平均分子量を有することを特徴とする組成物。

4. 請求項3に記載の組成物であって、重量平均分子量が75,000~150,000 g/モルであることを特徴とする組成物。

5. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であって、非反応性バインダーの多分散性が5より少ないことを特徴とする組成物。

6. 請求項5に記載の組成物であって多分散性が3より少ないことを特徴とする組成物。

7. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であつて、非反応性バインダー中のアクリル酸またはメタクリル酸の含有量が重量で15～25%であることを特徴とする組成物。
8. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であつて、(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重量平均分子量が1100g/モルより小であることを特徴とする組成物。
9. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であつて、充填剤がシリカであることを特徴とする組成物。
10. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であつて、少なくとも4個のエチレン性二重結合を有するモノマーがペンタエリトリールテトラアクリラートまたはジペンタエリトリールペンタアクリラートであることを特徴とする組成物。
11. 前記いずれかの請求項に記載の組成物であつて、接着促進剤を含むことを特徴とする組成物。
12. 前記いずれかの請求項に記載のハンダ付けマスク用の組成物において、架橋の後クラスⅢ(IPC)

の要求に適合することを特徴とする組成物。

13. 前記いずれかの請求項に記載のハンダ付けマスク用の組成物の回路板の被覆への利用。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はプリント配線板の製造に使用されるハンダ付けマスクに関する。

(従来の技術)

ハンダ付けマスクはプリント配線を行なう間、配線板上の配線を保護し、かつ配線板の寿命を通して継続的な保護をなすものである。これらのマスクはメチレンクロリドのようなエッチング液に対しては勿論のこと、ハンダ組成物に対しても耐えなければならない。また温度や湿度の変化のような環境の負荷にも抗し得なければならない。同時にこのマスクは亀裂または剥離を伴わない機械的な負荷に抗し得る程度に十分柔軟性を持続しなければならない。

"Institute of Interconnecting and Packaging Electronic Circuitry (IPC)"はそのSH840-B仕様

にハンダ付けマスク被覆について記載する。この仕様は諸事項中特に加水分解に対する安定性、電気抵抗性、熱的安定性、耐摩耗性、耐溶剤性および制炎性を包含している。クラスⅢの材料に対する要求は最も厳格であるが、その理由は、これらの材料が生命維持装置および軍事設備に使用されるためである。

ハンダ付けマスク用組成物は配線板に塗布され、光学装置または写真原板を通して紫外線照射することにより希望する領域において部分的に硬化される。水溶液または有機溶剤で洗うことにより露光していない組成物が配線板から除去された後、部分的に硬化されたマスクはさらに紫外線の照射または紫外線照射と熱的硬化との組合せによって十分に硬化される。

(発明が解決しようとする問題)

アクリル系バインダー、多官能性(メタ)アクリラートモノマー、溶剤および光反応開始剤を含む光重合性組成物は、たとえば米国特許4,629,680; 4,845,011および4,504,573に記載されているが、

これらの組成物は、ハンダ付けマスク用として使用するために要求される独特な物性、すなわち溶解したハンダの侵入に対する抵抗およびプリント配線板上の永続的保護被覆を形成し得る物性をもっていない。

液状で塗布され、次いで乾燥されて、被覆された配線板の取扱いの容易さを提供することのできる、被膜の厚さの制御および乾燥フィルムハンダ付けマスクを用いる場合に要する真空積層の必要がないこと等の点で有利なハンダ付けマスク用組成物が求められている。

(問題を解決するための手段)

この発明の、液状で、水性現像可能な、UV-硬化型ハンダ付けマスクは、アクリル系バインダー、光反応開始剤、多官能性(メタ)アクリラートモノマーおよび溶剤を含有し、以下の組成からなることを特徴とする。すなわち(1) 非反応性バインダーすなわち(a) 少なくとも1種は炭素数4～12のアルカノールのエステルである1種またはそれより多くのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル

エステルモノマー、(b) メタクリル酸またはアクリル酸、および場合により(c) スチレンまたは α -メチルスチレンから合成されるフィルム形成性ランダムコポリマー40%~70% (組成物から溶剤を除いた成分に基づく、以下同様)、(2) 2個以上のエチレン性二重結合を有する1種以上のアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー (ただし、少なくとも1種のモノマーは少なくとも4個のエチレン性二重結合を有する) 20~40% (3) 光反応開始剤1~5%、(4) 充填剤5~15%および(5) 有機溶剤または有機溶剤混合物が組成物全重量に基づき35~70%の組成を有することを特徴とする。

この発明におけるハンダ付けマスク組成物中のアクリラート(メタクリラート)バインダーおよびメタクリラート(アクリラート)モノマーに添加される充填剤は、接着性を改良し、塑性流動修正剤となり、粘着性を減じ、また耐溶剤性を改良するものである。

この発明の非反応性フィルム形成用ポリマーバインダーの重量平均分子量(M_w)は50,000~

200,000 g/モルの間が好ましく、75,000~150,000 g/モルであれば、さらに好ましい。また、多分散性(数平均分子量/M_w)は、好ましくは5未満であり、さらに好ましくは3未満である。これらのバインダーは何れもその一つのポリマー鎖から次のポリマー鎖への組成の変化が最小であることが好ましい。そのバインダーは、(a) 少なくとも1種は炭素数が4~12のアルカノールのエステルである1種または2種以上のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルモノマー、(b) メタクリル酸またはアクリル酸および任意的に(c) スチレンまたは α -メチルスチレンのランダムコポリマーである。

(ランダムコポリマー中の)メタクリル酸またはアクリル酸のwt%は15~25%が標準的である。

“非反応性”バインダーとは、バインダーが硬化反応に加わらずかつ多官能性モノマーとも反応しないことを意味する。

バインダーとモノマーは一つの“半相互侵入網目(sem-IPN)”を形成し、その二つの成分は相互に

化学的には結合せず、バインダーは架橋しないが多官能性モノマーは架橋していると信じられている。

バインダーの調製に適した典型的なアクリル酸およびメタクリル酸エステルのモノマーとしては、たとえば、ブチル(メタ)アクリラート、メチル(メタ)アクリラート、ラウリル(メタ)アクリラート、ペンチル(メタ)アクリラートおよびエチル(メタ)アクリラートが含まれる。このバインダーは溶剤を除いた成分の中の40~70 wt%存在する。

この発明の組成物の(2)の成分として使用に適した2個またはそれ以上のエチレン性二重結合を有する多官能性アクリル酸またはメタクリル酸エステルのモノマーとしては、たとえばトリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリトール(メタ)アクリラート、ペンタエリトリトールテトラアクリラート、ジペンタエリトリトールペンタアクリラート、トリプロピレングリコールジアクリラート、ジトリメチロールプロパントリアクリラート、ビスフェノールAジアクリラート、

ビスフェノールAジメタクリラートおよび2~20個のエチレンオキシド単位をもったビスフェノールAのポリエチレングリコール付加物のジアクリラートまたはジメタクリラートが含まれる。これらのモノマーは重量平均分子量が1,100g/モルより少ないものが好ましい。このモノマーの含有量は溶剤を除いた成分の20~40wt%、好ましくは25~35wt%の間である。

この発明の組成物の成分(3)としては、紫外線によって活性化されるが、160℃以下の温度では熱的に不活性の一般的な光反応開始剤を用いることができる。有用な光反応開始剤の例は米国特許4,268,610に記載されている。好ましい光反応開始剤としては、 α , α -ジメトキシフェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェノール)-2-モルホリノプロパノン-1及びエチル4-(ジメチルアミノ)-ベンゾアートが含まれる。さらに、ミヒラー氏ケトン、イソプロピルチオキサントンのような光増感剤を添加することができる。この光反応開始剤は溶剤を除い

た成分の1～5wt%の量である。

この発明の組成物は、また、1種または2種以上の有機溶剤を含む。この溶剤または混合溶剤の蒸発速度は工業的使用によって障害にならぬように十分速いことが必要であり、酢酸ブチルの蒸発速度を1とするとき一般には1と0.01との中間である。スクリーン印刷については0.1～0.01の範囲が好適である。当業者は、良好な平らになる性質、適当な“アウト-タイム”(使用できない程粘稠になるまでスクリーン上に残留することができる時間)、および工業的使用に差支えないように十分に速い乾燥速度をもったフィルムをつくるために、適当に溶剤を組み合わせ使用することができる。溶剤の含有量は組成物の全重量に基づいて35～70%が標準的である。適当な溶剤としては、たとえば、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジメチルホルムアミド及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルが含まれる。

を除去するが、このときの温度は周囲温度から約150℃まで、好ましくは約75～100℃である。この発明の組成物は先行技術の組成物と異り、熱的に活性化される架橋剤を添加することなく完全に硬化することができ、乾燥時間は特に限定されない。この発明の組成物は熱的に安定であって、乾燥操作が通常の場合より10～20倍も長く続いても期待された物性が低下することはない。乾燥に続いてこのマスクは紫外線照射によって像が形成され、硬化領域と未硬化領域とのパターンができる。未硬化物はアルカリ水溶液、一般的には29～46℃の0.75～1.5%Na₂CO₃水溶液で洗い流される。ハンダ付け用マスクは紫外光(通常3～5J/cm²)で後硬化され、通常1～1.5時間150～170℃で加熱される。この回路板に従来よく知られた技法によりハンダ付けと回路形成を行なうことができる。

この発明の硬化されたハンダ付けマスク用組成物はInstitute of Interconnecting and Packaging Electronic Circuitry (IPC)のSM840-B仕様に記載されたクラスI、クラスIIおよびクラスIIIの

この組成物には、たとえば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、タルク、マイカまたはカオリンの微粉の充填剤が、溶剤を除いた成分に基づいて5～15重量%添加される。このフィラーの平均粒径は概ね0.3μm未満である。

この組成物はトルトリアゾール-ホルムアルデヒド-ジエタノールアミンの4-メチルおよび5-メチル異性体のような接着促進剤を含むことができる。接着促進剤を使用するときは、溶剤を除いた成分の重量に基づいて0.05～0.3%である。またよく知られた抗酸化剤や顔料のような他の添加剤も加えることができる。

この発明のハンダ付けマスク用組成物は溶液として、回路パターンが形成される清浄なプリント配線基板の上に塗布される。塗布はスクリーンを用いて行なうのが典型的であるが、ロールコート法、浸漬コート法、カーテンコート法も用いることができる。基板は塗布の間必ずしも水平に保持されていなくてもよく、片側または両側に塗布することもできる。それから塗布液を乾燥して溶剤

要求に合格するものである。

(実施例)

実施例1

第1表に列挙した各成分の溶液を次のようにして調製した。二酸化ケイ素とフタロシアニングリーン顔料とを、ポリマーバインダーの50%エチレングリコールモノメチルエーテル溶液中に高剪断力のミキサーを使用して分散させた。これに残余成分を添加した混合物を1.5時間攪拌して均一な溶液を得た。この溶液を用いて銅被覆エポキシ-ガラス繊維積層板の上に40メッシュのスクリーンを用いてスクリーンコート法によりフィルムを形成した。またIPC B25のテストパターンに従って銅とスズ/鉛との配線板上にもフィルムを形成した。

コートされたフィルムはベントつきオープン中で100℃で20分熱乾燥した。残留する溶剤を検査した結果、エチレングリコールモノメチルエーテルのフィルム中残存量は0.01%以下であった。この残留溶剤試験はゲル浸透法クロマトグラフ

(GPC) により行なった。コートされたフィルムは次に中圧水銀蒸気アーク灯からの紫外光をジアゾフィルムを通すことにより像を形成させた。露光しないで未硬化の部分は29℃で 20psi (1.4 kg/cm²) のスプレー圧力の希アルカリ溶液 (0.75% Na₂CO₃) で除去し、水洗の後乾燥した。これらの試料は次に6J/cm²のUV光に曝し、150℃で1時間加熱する。

この試料は、ハンダ付け用マスク物質に対するIPC試験を行ない、IPCクラスIIIの要求を満足することが判った。

この試料は、260℃の溶融したハンダ中に10秒間浸漬する間安定である。

第 1 表

成 分	部
1. アクリル系ポリマー*の50%エチレングリコールモノメチルエーテル溶液	120.0
2. 沈降性シリカ	10.0
3. エチレングリコールモノメチルエーテル	20.0
4. エチレングリコールモノブチルエーテル	20.0
5. トリメチロールプロパン トリアクリラート	1.60
6. ペンタエリトリオール テトラアクリラート	15.0

7. ジペンタエリトリオール ペンタアクリラート	4.0
8. エトキシ化ビスフェノールA (Mv≒約800) のジメチルアクリラート付加物	4.0
9. α, α-ジメトキシフェニルアセトフェノン	5.0
10. フタロシアニングリーン顔料	0.40

*メタクリル酸(22%)、メチルメタクリラート(20%)、ラウリルメタクリラート(25%)及びエチルアクリラート(33%)のランダムコポリマー

実施例 2

最終の熱処理に用いた乾燥時間と温度を変えたほかは実施例1の記載と同様にして、第2表に示した成分を用いて試料A、B、CおよびDを調製した。その温度と時間とを第3表に示した。

第 2 表

成 分	部
1. アクリル系ポリマー*の50%エチレングリコールモノブチルエーテル溶液	125.0
2. 酸化アルミニウム	4.0
3. ヒュームドシリカ	4.0
4. エチレングリコールモノブチルエーテル	27.5
5. ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	10.0

6. ジペンタエリトリオールペンタアクリラート	25.0
7. プロボキシグリセロール トリアクリラート	8.0
8. α, α-ジメトキシフェニルアセトフェノン	5.0
9. フタロシアニングリーン顔料	0.40
10. トルトリアゾール-ホルムアルデヒド-ジエタノールアミン(4-メチル及び5-メチル異性体)	0.20
11. トリメチロールプロパン トリアクリラート	1.60

*60%ブチルアクリラート、20%メチルメタクリラート、20%メタクリル酸のランダム共重合体

第 3 表

試 料	乾燥温度	乾燥時間
A	100℃	15分
B	70℃	20分
C	100℃	60分
D	150℃	30分

特許出願人 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド
代 理 人 弁理士 松 井 政 広 (外1名)